

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-115916

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月3日

C 08 F 232/08
 //(C 08 F 232/08
 210:02)

8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称 新重合体

⑮ 特 願 昭59-236829

⑯ 出 願 昭59(1984)11月12日

⑰ 発 明 者 南 修 治 大竹市御園1丁目2番5号

⑱ 発 明 者 梶 浦 博 一 大竹市御園1丁目2番7号

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 会社

⑳ 代 理 人 弁理士 山 口 和

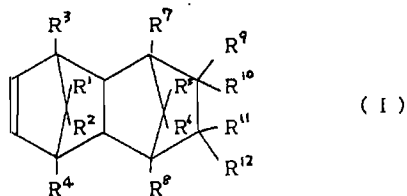
明 細 書

1. 発明の名称

新重合体

2. 特許請求の範囲

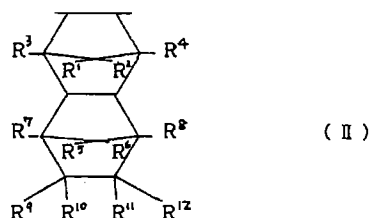
- (1) (A) 下記一般式 (I) で示される多環式モノマー成分更に必要に応じてエチレンとからなる重合体であつて、



(ここで $R^1 \sim R^{12}$ は水素、アルキル基又はハロゲンであつて各同一又は異なつていてもよく、また R^9 又は R^{10} と R^{11} 又は R^{12} とは互に環を形成していてもよい。更に R^9 又は R^{10} 及び R^{11} 又は R^{12} が水素であつて残基が環を形成しないときは、 $R^1 \sim R^8$ のうち少なくとも1個は水素以外の基である。)

(B) エチレン/多環式モノマー成分 (モル比) が95/5 ~ 0/100、

(C) 多環式モノマー成分単位が主として下記一般式 (II) で示す構造をとり、



(D) 135 °C、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.005 ~ 20 dl/g、

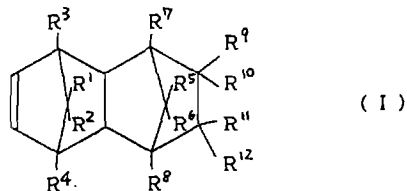
で定義づけられる新重合体。

- (2) 更に共重合可能な第3モノマー成分を含む特許請求の範囲第1項記載の新重合体。
 (3) 第3モノマー成分が多環式モノマー成分単位の50モル%以下である特許請求の範囲第2項記載の新重合体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は透明性に優れかつ耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性及び剛性などの機械的性質のバランスのとれた新重合体を提供することを目的とし、更に詳しくは下記的一般式で示される多環式モノマー成分を構成単位の一つとする新重合体を提供することを目的とする。



(ここで $R^1 \sim R^{12}$ は水素、アルキル基又はハロゲンであつて各同一又は異なつていてもよく、また R^9 又は R^{10} と R^{11} 又は R^{12} とは互に環を形成していてもよい。更に R^9 又は R^{10} 及び R^{11} 又は R^{12} が水素であつて残基が

リオレフィンの透明性改善には造核剤をを添加して結晶構造を微細化するか、若しくは急冷を行つて結晶の成長を止める方法が用いられるが、その効果は十分とは言ひ難い。むしろ造核剤のような第3成分を添加することはポリオレフィンが本来有している優れた諸性質を損なう虞もあり、又急冷は装置が大掛かりになるほか、結晶化度の低下に伴つて耐熱性や剛性なども低下する虞がある。

(発明の目的)

そこで本出願人は、透明性を有しながら耐熱性、耐熱老化性、耐溶剤性、誘電特性、機械的性質のバランスのとれた合成樹脂が得られないか研究を重ねた結果、エチレンと特定の崇高なモノマー成分すなわち1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン類(又はテトラシクロ(4,4,0,1^{2,5},1^{7,10})ドデセン-3類ともいう:以下DMON類と略称する)との共重合体が目的を達成できることを見出し、特願昭59-16995号においてその技術内容を開示した。

本発明は前記の出願において提案した技術の改

環を形成しないときは、 $R^1 \sim R^8$ のうち少なくとも1個は水素以外の基である。)

(従来技術)

透明性に優れた合成樹脂としては、ポリカーボネートやポリメタクリル酸メチルあるいはポリエチレンテレフタレートなどが知られている。たとえばポリカーボネートは透明性と共に耐熱性、耐熱老化性、耐衝撃性にも優れた樹脂である。しかし強アルカリに対しては容易に侵されて耐薬品性に劣るという問題がある。ポリメタクリル酸メチルは酢酸エチルやアセトンなどに侵され易く又エーテル中で膨潤を起こすので耐溶剤性に劣り、更に耐熱性も低いという問題がある。ポリエチレンテレフタレートは耐熱性や機械的性質に優れたものの強酸やアルカリに弱く、加水分解を受け易いという問題がある。

一方、汎用樹脂として有名なポリオレフィン、耐薬品性、耐溶剤性に優れ、また機械的性質に優れたものが多いが、耐熱性の乏しいものが多く、結晶性樹脂であるが故に透明性に劣る。一般にポ

良に関するものである。

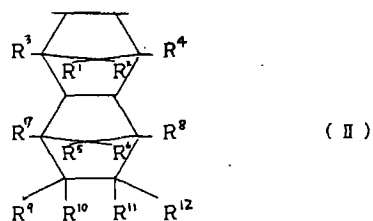
(問題を解決するための手段)

すなわち本発明は、

(A) 前記一般式(I)で示される多環式モノマー成分更に必要に応じてエチレンとからなる重合体であつて、

(B) エチレン/多環式モノマー成分(モル比)が95/5~0/100、

(C) 多環式モノマー成分単位が主として下記一般式(II)で示す構造をとり、



(D) 135℃で、デカリン中で測定した極限粘度

(η) が0.005~20 dl/g、

で定義づけられる新重合体に関する。

〔新重合体の概要〕

本発明の新重合体は、実質的に多環式モノマー成分又は多環式モノマー成分とエチレンとから構成される。しかしながら本発明の目的を損わない範囲で、他の共重合可能なモノマー成分をたとえば多環式モノマー成分単位の50モル%以下の範囲で共重合させていてもかまわない。かかる共重合可能なモノマーの具体例としては、たとえばプロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-デセンなどの炭素原子数3以上の α -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセンなどのシクロオレフィン、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン類、ノルボルネン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、イソブチルノルボルネンなどのノルボルネン類、2,3,3a,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン（一般式（イ））、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン（一般式（ロ））などの本発明の一般式（I）

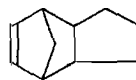
重合されている。多環式モノマー成分が主として前記構造をとるところから、本発明の重合体の要素価は通常5以下、その多くは1以下である。また前記構造をとることは ^{13}C -NMRによっても裏付けられる。したがって化学的に安定な構造であり、耐熱老化性に優れた重合体となる。

新重合体は、135℃デカリン中で測定した極限粘度（ η ）が0.005~20 dl/gである。とくに硬質樹脂の用途に利用する場合には0.3~20 dl/gとくに0.3~10 dl/g、更には0.8~8 dl/gが好適である。またワックスの用途に利用する場合には0.01~0.3 dl/g未満、更には0.05~0.2 dl/gが好適である。

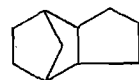
新重合体の別の性質として、非晶性又は低結晶性好ましくは非晶性であることが掲げられる。したがって透明性は良好である。一般にはX線による結晶化度が5%以下、好ましくは0%であり、示差走査型熱量計（DSC）で融点が観察されないものが多い。

新重合体の別の性質としてガラス転移温度及び

に含まれないエンドメチレン系化合物あるいは1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどのポリエンを挙げることができる。



(イ)



(ロ)

本発明において定義づけられる新重合体は、構成モノマー成分の種類によつて、多環式モノマー成分の単独重合体及び多環式モノマー成分とエチレンとのランダム共重合体とに大きく分別できるが、後者の方が諸物性のバランスのとれた重合体を得られるので好ましい。

本発明の重合体のエチレン/多環式モノマー成分の含有割合（モル比）は95/5から0/100である。このうち高分子量体で諸物性のバランスが優れるには、90/10~10/90とくに85/15~20/80の範囲が好ましい。

そして多環式モノマー成分は、重合体中において主として前記一般式（II）で示すような構造で

軟化温度が高いことが挙げられる。すなわち動的粘弾性測定計（DMA）によるガラス転移温度（ T_g ）が通常80~210℃、多くが100~190℃の範囲内に測定される。またTMA（Thermo-mechanical Analyser：デュボン社製）によつて荷重49g、石英針（直径0.635mm）を用いて昇温速度5℃/mmの条件下、針が0.1mm侵入する温度すなわち軟化温度が通常70~200℃、多くが90~180℃の範囲内に測定される。

また新重合体の熱分解温度は、熱天びん（TGA：理学電機社製）を用いて窒素気流下で10℃/minの速度で昇温した減量開始温度を熱分解温度とすると、通常350~420℃、多くが370~410℃の範囲内にある。

新重合体の密度は、密度勾配管による方法（ASTM D 1505）で通常0.86~1.10 g/cm³、多くが0.88~1.08 g/cm³の範囲内にある。また屈折率（ASTM D 542）は1.47~1.58、多くが1.48~1.56の範囲にある。

新重合体の電気的性質として、ASTM D 150

による誘電率 (1 KHz) は 1.5 ~ 3.0、多くは 1.9 ~ 2.6、誘電正接は $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}$ 、多くは $5 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-5}$ の範囲内にある。

新重合体の表面の硬さを示す尺度としての鉛筆硬度 (J I S K 5401) は 3 B 以上 3 H 以下である。

(利用分野)

本発明の新重合体の具体的な利用分野の一例を示すと、その優れた物理的諸性質を生かして、低分子量体の場合には通常合成ワックスで利用できる分野すなわちろうソク用途、マッチ軸木含浸剤、紙加工剤、サイズ剤、ゴム老化防止剤、段ボール耐水化剤、化成肥料運効化剤、蓄熱材、セラミックスバインダー、紙コンデンサー・電線・ケーブル等の電気絶縁材、中性子減速材、繊維加工助剤、建材発水剤、塗料保護剤、つや出し剤、チクソトロピー付与剤、鉛筆・クレヨンの芯硬度付与剤、カーボンインキ基剤、静電複写用トナー、合成樹脂成形用滑剤、離型剤、樹脂着色剤、ホットメルト接着剤、潤滑用グリースなどを挙げることがで

きる。また高分子量体の場合には、プラスチックレンズ、光ディスク、光ファイバー、ガラス窓用途等の光学分野、透明導電性フィルム・シート、液晶表示基板、高周波用回路基板、電気アイロンの水タンク、電子レンジ用品等の電気分野、注射器、ピペット、アニマルゲージ等の医療、化学分野、カメラボディ、各種計器類ハウジング、プラスチック磁石、フィルム、シート、ヘルメットなど種々の分野に利用できる。

(成形加工及び安定剤)

本発明の新重合体は周知の方法によつて成形加工される。たとえば単軸押出機、ベント式押出機、二本スクリユー押出機、円錐二本スクリユー押出機、コニーダー、プラティファイケーター、ミクストルーダー、二軸コニカルスクリユー押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリユーレス押出機などを用いて押出成形、射出成形、ブロー成形、回転成形などを行う。また成形加工にあたっては、必要に応じて周知の添加剤すなわち耐熱安定剤、光安定剤、帯電防止剤、スリツブ剤、アン

チプロツキング剤、防曇剤、滑剤、合成油、天然油、無機および有機の充填剤、染料、顔料などを添加してもよい。

このような添加剤としては、たとえばフェノール系または硫黄系酸化防止剤が例示できる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえば 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル

(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) チオグリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール) プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル) マロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール]、ビス(3,5-ビス(4-ヒドロ

キシ-3-tert-ブチルフェニル) ブチリツクアシド) グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、ビス(2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル) フェニル) テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル) ベンジルイソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル) フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス

(6-tert-ブチル-m-クレゾール)などのフェノール類及び4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフエノール)の炭酸オリゴエステル(例えば重合度2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10など)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としてはたとえばジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネート及びブチル、オクチル、ラウリル、ステアリルなどのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシソシアヌレート)のエステル(例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート)が挙げられる。

また別には含リン化合物を配合してもよく、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ

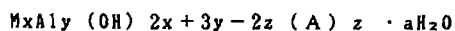
-tert-ブチルフエニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフエニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C₁₂~C₁₅配合アルキル-4,4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフエノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフエニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフエニル)・ビス(4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフエノール))・1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル

フェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフエノール))ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(1,3-ジステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフエノール)・ジ(ノニルフエニル)ホスファイト、9,10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-10-ホスファアフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフエニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

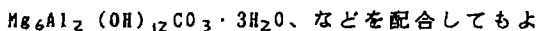
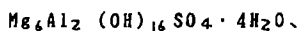
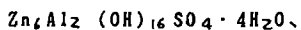
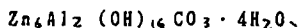
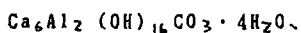
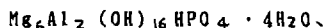
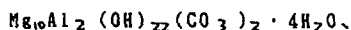
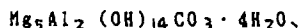
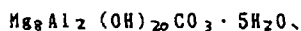
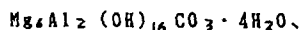
また6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば α 、 β 、 γ 、 δ の各種トコフェロールやこれらの混合物、2-(4-メチル-ペンタ-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマンの2,5-ジメチル置換体、2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル-

6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなど、

また別には一般式



(ここでMはMg、CaまたはZn、Aは水酸基以外のアニオン、x、yおよびzは正数、aは0または正数をあらわす)で示される複化合物、たとえば



などを配合してもよ

い。

また特表昭 55-501181号に開示されている 2-ベンゾフラノン系化合物、たとえば 3-フェニル-2-ベンゾフラノン、3-フェニル-5,7-ジ-tert-ブチル-2-ベンゾフラノンなどを配合してもよい。

光安定剤としてはたとえば 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン-2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリ

(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジル)エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物類が挙げられる。

滑剤としてはたとえばバラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類、すなわちリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩など、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カブロン酸アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪酸とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が

シレート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)Ni塩、

(2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート))-n-ブチルアミンNi、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルNi塩などのニッケル化合物類、 α -シアノ- β -メチル- β -(p-メトキシフェニル)アクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類及びN'-2-メチルフェニル-N-2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニルシユウ酸ジアミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシユウ酸ジアミドなどのシユウ酸ジアニリド類、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバシエート、ポリ{(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル[4-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン}、2-

挙げられる。

充填剤としては、ガラス繊維、銀又はアルミニウムコートガラス繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維、ケブラー[®]繊維、超高弾性ポリエチレン繊維などの無機または有機の繊維状充填剤、タルク、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、硫酸マグネシウム、グラファイト、ニッケル粉、銀粉、銅粉、カーボンブラック、銀コートガラスビーズ、アルミニウムコートガラスビーズ、アルミニウムフレーク、ステンレスフレーク、ニッケルコートグラファイトなどの粉末状、粒状、フレーク状の無機または有機の充填剤が例示できる。

(他の重合体とのブレンド)

さらに本発明の新重合体は公知の種々の高分子量又は低分子量の重合体と配合して使用することも可能である。かかる重合体の例としては、

(イ) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体、

具体的にはポリオレフィンたとえば架橋構造を有していてもよいポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、

または前記の重合体を構成するモノマー同志の共重合体たとえばエチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・イソブチレン共重合体、スチレン・イソブチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体、エチレンおよびプロピレンとジエンたとえばヘキサジエン、シクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどとの3元共重合体、

あるいはこれらの重合体のブレンド物、グラフト重合体、ブロック共重合など、

(ロ) ハロゲン含有ビニル重合体、

具体的にはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレン、塩素化ゴムなど、

(ハ) α 、 β -不飽和酸とその誘導体から誘導さ

れる重合体、

具体的にはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、

または前記の重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえば、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸エステル共重合など、

(ニ) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導された重合体、

具体的にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン、

または前記重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえばエ

チレン・酢酸ビニル共重合体など、

(ホ) エポキシドから誘導された重合体、

具体的にはポリエチレンオキシドまたはビスグシジルエーテルから誘導された重合体など、

(ヘ) ポリアセタール、

具体的にはポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、コモノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレンなど、

(ト) ポリフエニレンオキシド、

(チ) ポリカーボネート、

(リ) ポリスルホン、

(ヌ) ポリウレタンおよび尿素樹脂、

(ル) ジアミンおよびジカルボン酸および／またはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド、

具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12など、

(ヲ) ジカルボン酸およびジアルコールおよび／またはオキシカルボン酸または相応するラク

トンから誘導されたポリエステル、

具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール・シクロヘキサントテレフタレートなど、

(ワ) アルデヒドとフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋構造を有した重合体、

具体的にはフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂など、

(カ) アルキド樹脂、

具体的にはグリセリン・フタル酸樹脂など、

(ヨ) 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルから誘導され、架橋剤としてビニル化合物を使用して得られる不飽和ポリエステル樹脂ならびにハロゲン含有改質樹脂、

(タ) 天然重合体、

具体的にはセルロース、ゴム、蛋白質、

あるいはそれらの誘導体たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、セルロースエーテ

ルなど、

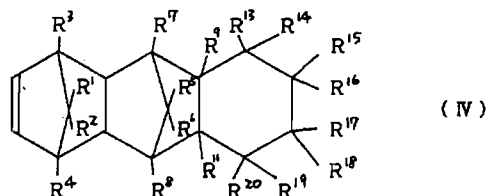
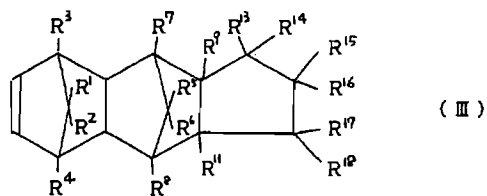
が例示できる。また合成ワックスとして用いる際には公知の種々のワックスを混合してよいことは勿論である。

更には本発明の新重合体の分子量の異なるもの同志を混合してもよい。

(モノマー成分)

本発明の新重合体を構成するモノマー成分としては、前述の一般式(I)で示される多環式モノマーあるいはエチレンが主体である。

多環式モノマー成分を表わす一般式においては、 $R^1 \sim R^{12}$ は水素、アルキル基すなわちメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル等の鎖状アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル、あるいはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンであつて各同一又は異なつていてもよい。また R^9 又は R^{10} と R^{11} 又は R^{12} とは互に環を形成していてもよく、たとえば一般式(III)、(IV)



(ここで $R^1 \sim R^{20}$ は水素又はアルキル基であつて各同一または異なつていてもよい。) などが例示できる。

更に R^9 又は R^{10} 及び R^{11} 又は R^{12} が水素であつて、残基が環を形成しないときすなわちDMON類の構造を探るときは $R^1 \sim R^8$ のうち少なくとも1個は水素以外の基である。

かかる多環式モノマー成分の具体例としては、次表Iの如きものを例示することができる。

表 I

化 学 式	化 合 物 名
	5,10-ジメチル-テトラシクロ(4,4,0,1 ^{2,5} ,1 ^{7,10}) ドデセン-3
	2,10-ジメチル-テトラシクロ(4,4,0,1 ^{2,5} ,1 ^{7,10}) ドデセン-3
	11,12-ジメチル-テトラシクロ(4,4,0,1 ^{2,5} ,1 ^{7,10}) ドデセン-3
	2,7,9-トリメチル-テトラシクロ(4,4,0,1 ^{2,5} ,1 ^{7,10}) ドデセン-3
	9-エチル-2,7-ジメチル-テトラシクロ (4,4,0,1 ^{2,5} ,1 ^{7,10}) ドデセン-3

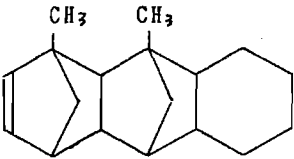
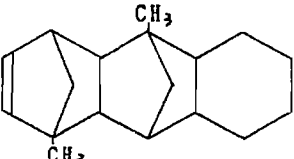
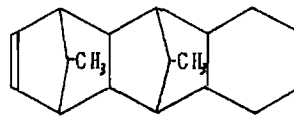
表 1 (つづき)

化 学 式	化 合 物 名
	9-イソブチル-2,7-ジメチル-テトラシクロ (4,4,0,1 ²⁵ ,1 ^{7,10}) ドデセン-3
	9,11,12-トリメチル-テトラシクロ (4,4,0,1 ²⁵ ,1 ^{7,10}) ドデセン-3
	9-エチル-11,12-ジメチル-テトラシクロ (4,4,0,1 ²⁵ ,1 ^{7,10}) ドデセン-3
	9-イソブチル-11,12-ジメチル-テトラシクロ (4,4,0,1 ²⁵ ,1 ^{7,10}) ドデセン-3
	5,8,9,10-テトラメチル-テトラシクロ (4,4,0,1 ²⁵ ,1 ^{7,10}) ドデセン-3

表 1 (つづき)

化 学 式	化 合 物 名
	ペンタシクロ [6,5,1,1 ¹⁴ ,0 ²⁷ ,0 ¹³] ペンタデセン -4
	1,3-ジメチル-ペンタシクロ [6,5,1,1 ¹⁴ ,0 ²⁷ ,0 ¹³] ペンタデセン-4
	1,6-ジメチル-ペンタシクロ [6,5,1,1 ¹⁴ ,0 ²⁷ ,0 ¹³] ペンタデセン-4
	14,15-ジメチル-ペンタシクロ [6,5,1,1 ¹⁴ ,0 ²⁷ ,0 ¹³] ペンタデセン-4
	ペンタシクロ [6,6,1,1 ¹⁴ ,0 ²⁷ ,0 ²⁴] ヘキサデセン -4

表 I (つづき)

化 学 式	化 合 物 名
	1,3-ジメチルーペンタシクロ〔6,6,1,1 ^{2,6} ,0 ^{2,7} ,0 ^{3,4} 〕 ヘキサデセン-4
	1,6-ジメチルーペンタシクロ〔6,6,1,1 ^{2,6} ,0 ^{2,7} ,0 ^{3,4} 〕 ヘキサデセン-4
	15,16-ジメチルーペンタシクロ〔6,6,1,1 ^{2,6} ,0 ^{2,7} ,0 ^{3,4} 〕 ヘキサデセン-4

(重合方法)

本発明の新重合体を製造するには、多環式モノマー成分又は多環式モノマー成分とエチレンとを周知のチーグラ系触媒により重合すればよい。

本発明において使用されるチーグラ系触媒とは、高活性触媒として知られているマグネシウム化合物に担持されたチタン化合物、あるいはバナジウム系化合物とアルキルアルミニウム系化合物のような還元剤とよりなる触媒である。

マグネシウム化合物に担持されたチタン化合物としては、少なくともマグネシウム、チタンおよびハロゲンを含む複合体であり、マグネシウム化合物とチタン化合物とを加熱もしくは共粉碎などの手段により密に接触せしめて得られる化合物で好ましくは該複合体中に含有されるハロゲン／チタンのモル比が約4を超えるもので、常温におけるヘキサン洗浄手段でチタン化合物を実質的に脱離しないものをいう。

良好なる複合体は、ハロゲン／チタン（モル比）が約4を超え、好ましくは約5以上、さらに好ま

しくは約8以上、マグネシウム／チタン（モル比）が約3以上、好ましくは約5ないし約50、複合体に電子供与体を含む場合は電子供与体／チタン（モル比）が約0.2ないし約6、好ましくは約0.4ないし約3、一層好ましくは約0.8ないし約2であつて、その比表面積が約3 ml/g以上、一層好ましくは約40 ml/g以上、さらに好ましくは約100 ml/g以上である。また、複合体のX線スペクトルが、出発マグネシウム化合物の如何にかかわらず非晶性を示すか、又はマグネシウムジハライドの通常の市販品のそれに比べ、非常に非晶化された状態にあることが望ましい。

複合体を製造する手段の例として、例えば特開昭48-16986号、特開昭50-108385号、特開昭50-126590号、特開昭51-20297号、特開昭51-28189号、特開昭51-92885号、特開昭51-127185号、特開昭51-136625号、特開昭52-87489号、特開昭52-100596号、特開昭52-104593号、特開昭52-147688号、特開昭53-2580号、1975年1月21日付イタリア特許出願などに記載の手段を例示できる。

バナジウム化合物としては、 VCl_4 、 VBr_4 、 VCl_3 、 VBr_3 等のハロゲン化バナジウム、 VOCl_3 、 VOBr_3 、 VOCl_2 、 VOBr_2 等のオキシハロゲン化バナジウムあるいは $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ (ただしRは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 < n \leq 3$)で示されるバナジウム化合物を挙げることができる。これらの中では炭化水素可溶性のバナジウム化合物とくにオキシハロゲン化バナジウム又は $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ で示される化合物が好適である。前記 $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ で示される化合物においては、Rは脂肪族、脂環族又は芳香族の炭化水素基であり、好ましくは脂肪族の炭化水素基で炭素原子数1~20、とくには1~3のものがよい。またnは $0 < n \leq 3$ 、好ましくは $1 \leq n \leq 1.5$ の範囲である。このようなバナジウム化合物の例としては、 $\text{VO}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、

好ましくは30以下、とくに好ましくは2~20の範囲にするとよい。

重合は炭化水素媒体中で行われる。たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素、シクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素を単独で又は混合して溶媒に用いることができる。

重合体は、バナジウム系化合物／アルキルアルミニウム化合物の触媒系を例にとれば、反応媒体中、前記バナジウム化合物が0.05~20ミリモル/l、好ましくは0.1~10ミリモル/lの濃度になるようにするのが好ましい。またアルキルアルミニウム化合物は、既に述べたようにA1/V(モル比)が1以上、好ましくは30以下、とくに好ましくは2~20となるように調整される。

多環式モノマー成分とエチレンとのランダム共重合体を製造する場合、両モノマー成分の反応媒体中への仕込み量は目的とする共重合体の組成及び反応媒体の種類や重合温度によっても異なるが、

$\text{VO}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OisoC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OsecC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。これらは VOCl_3 とアルコールを反応させたり、あるいは VOCl_3 と $\text{VO}(\text{OR})_3$ を反応させることによつて容易に得ることができる。

チタン系触媒又はバナジウム系化合物と共に使用するアルキルアルミニウム化合物は、一般式 $\text{R}'_m\text{AlX}'_{3-m}$ (ただしR'は炭化水素基、X'はハロゲン、 $0 < m \leq 3$)で示される。このアルキルアルミニウム化合物は、たとえばトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライドあるいはこれらの任意の混合物あるいはこれらとアルミニウムトリハライドとの混合物などを例示することができる。

以上示した触媒系の中では、重合の行い易さの面からバナジウム系化合物／アルキルアルミニウム化合物の系が好適である。この系を用いた場合の両者の使用割合はA1/V(モル比)が1以上、

一般に反応媒体中のエチレン／多環式モノマー成分のモル比が1/100~100/1、好ましくは1/50~50/1となるように調節される。

重合温度は-50~300℃、好ましくは-30~200℃、重合圧力は一般には0~50kg/cm²、好ましくは0~20kg/cm²に保持される。また重合体の分子量調整のため適宜、水素のような分子量調節剤を存在させることができる。

(実施例)

本発明の内容を好適な実施例でもつて以下に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではなく、その目的が損われない限り如何なる態様も採り得ることは勿論である。

実施例 1

充分乾燥した500mlのセバラルフラスコに攪拌羽根、ガス吹込管、温度計及び滴下ロートを取り付け充分窒素で置換した。

このフラスコにモレキュラーシーブで脱水乾燥したトルエン250mlを入れた。

窒素流通下フラスコに、表1のAの化合物を7.5 g、エチルアルミニウムセスキクロリドを2.5 ミリモル、滴下ロートにジクロロエトキシオキソバナジウムを0.25ミリモル加えた。

ガス吹込管を通して乾燥したエチレン20ℓ/hr、窒素40ℓ/hrの混合ガスを10℃に制御したフラスコに10分間通した。

滴下ロートからジクロロエトキシオキソバナジウムを滴下して共重合反応を開始し、前記の混合ガスを通しながら10℃で30分間共重合反応を行った。

共重合反応中の溶液は均一透明であり、共重合体の析出は認められなかった。

メタノール3mlを重合体溶液に添加して共重合反応を停止した。

反応停止後の重合液を大量のメタノール中に投入して共重合体を析出させ、さらにアセトンで洗浄後、60℃で一昼夜真空乾燥し、共重合体7.2gを得た。

^{13}C -NMR分析で測定した共重合体のエチレ

ン組成は55モル%、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.1、ヨウ素価は0.7であつた。

また、力学物性を測定するために、230℃ hot press により1mm又は2mm厚さのプレス成形シートを作成した。これらのシートを用いて、X線回折を行つたところ、結晶による散乱は観察されず、結晶化度は0%であつた。また、透明性は、ASTM D 1003-52に準拠した霞度(ヘイズ)計で1mmシートについて測定したところ8%であつた。曲げ弾性率及び曲げ降伏強度は、2mm厚プレスシートを用い、ASTM D 790に準拠して測定したところ、それぞれ $2.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、 850 kg/cm^2 であつた。ガラス転移温度 T_g は、デュボン社製 Dynamic Mechanical Analyser (DMA) により、損失弾性率 E'' を5℃/minの昇温速度で測定し、そのピーク温度から求めたところ149℃であつた。さらに融点 T_m は、デュボン社製990タイプのDSCにより10℃/minの昇温速度で-120℃～400℃の範囲で測定したところ、融解曲線(ピーク)は観察されなかった。

電気的性質は、安藤電気製誘電体損測定装置で、1KHzにて測定したところ、誘電率2.0、誘電正接($\tan \delta$)が 2.8×10^{-4} であつた。さらに、耐薬品性及び耐溶剤性を調べるために、室温でプレス成形品を硫酸(97%)、アンモニア水(20%)、アセトン、酢酸エチルなどに20時間浸して外観を観察したところ、色変化、透明性低下、変形、溶解、クラック発生などの性状はまったく見られなかった。

また、軟化温度をTMA(Dupont社製)によつて測定したところ、138℃であり、熱天秤による熱分解温度(減量開始温度)が390℃であつた。密度勾配管法による23℃の密度は、 1.025 g/cm^3 、アツベ屈折計による屈折率 n_D は1.536であつた。さらに、表面硬さの指標である鉛筆硬度は、Hであつた。

実施例 2～7

実施例1においてモノマー成分を表1、共重合条件を表2に記載した如く変える以外は同様な操

作を行い、表3の結果を得た。尚、表2、3には実施例1の条件および結果を併記する。

表 1

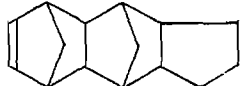
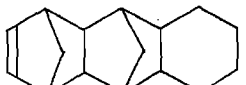
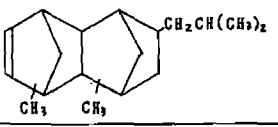
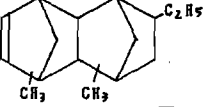
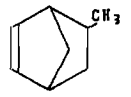
	化 合 物 名
ア	 <p>ペンタシクロ (6,5,1,1^{3,6},0^{2,7},0^{8,13}) ペンタデセン-4</p>
イ	 <p>ペンタシクロ (6,6,1,1^{3,6},0^{2,7},0^{8,14}) ヘキサデセン-4</p>
ウ	 <p>9-イソブチル-ジメチル-テトラシクロ (4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}) ドデセン-3</p>
エ	 <p>9-エチル-ジメチル-テトラシクロ (4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}) ドデセン-3</p>
オ	 <p>5-エチル-2-ノルボルネン</p>

表 1 (つづき)

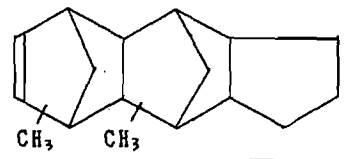
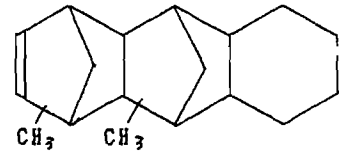
	化 合 物 名
カ	 <p>ジメチル-ペンタシクロ (6,5,1,1^{3,6},0^{2,7},0^{8,13}) ペンタデセン-4</p>
キ	 <p>ジメチル-ペンタシクロ (6,6,1,1^{3,6},0^{2,7},0^{8,14}) ヘキサデセン-4</p>

表 2

例	触 媒		モノマーフィード量		重合体温度 ℃	収 量 g
	$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ミリモル	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ ミリモル	エチレン ℓ/hr	多環式モノマー g		
実施例 1	0.25	2.5	20	ア 7.5	10	6.5
2	↓	↓	8	↓ ↓	↓	5.2
3	↓	↓	30	↓ ↓	↓	7.0
4	↓	↓	40	↓ ↓	↓	7.8
5	↓	↓	10	イ ↓	↓	4.8
6	↓	↓	20	↓ ↓	↓	6.0
7	↓	↓	30	↓ ↓	↓	6.9
8	↓	↓	20	ウ ↓	↓	5.8
9	↓	↓	↓	エ ↓	↓	5.7
10	↓	↓	↓	7/オ 4.0/3.5	↓	6.0
11	↓	↓	↓	カ 7.5	↓	5.7
12	↓	↓	↓	キ ↓	↓	5.9
13 ^{*1}	2.5	25	80	ア 15	30	3.8
14 ^{*2}	↓	↓	↓	↓ ↓	↓	3.7

* 1 N_2 のかわりに H_2 を 80 ℓ/hr 流通* 2 N_2 のかわりに H_2 を 200 ℓ/hr 流通

表 3

	(η) dl/g	エチレン組成 mol/ℓ	ヨウ素価 IV	T _g (DMA) °C	軟化温度 (TMA) °C	T _m (DSC) °C	WC (X線) %	熱分解 (TGA) °C	密度 g/cm ³
実施例 1	2.1	55	0.7	149	138	—	0	390	1.025
2	1.7	45	0.5	171	160	—	0	394	1.026
3	2.3	63	1.0	128	120	—	0	395	1.024
4	3.0	72	0.8	100	91	—	0	383	1.020
5	1.6	49	0.9	160	151	—	0	380	1.026
6	2.0	60	0.8	139	126	—	0	386	1.022
7	2.9	67	1.0	118	108	—	0	385	1.020
8	2.3	65	1.0	130	121	—	0	379	1.018
9	1.9	63	0.9	133	122	—	0	381	1.015
10 ^{*3}	2.2	57	0.7	140	136	—	0	375	1.024
11	1.9	61	0.5	129	120	—	0	380	1.021
12	2.3	59	1.1	138	131	—	0	374	1.022
13	0.10	59	0.9	137	128	—	0	370	1.021
14	0.07	57	0.8	140	129	—	0	372	1.021

* 3 メチルノボルネン 17mol%

表 3 (つづき)

	屈折率 n°	誘電率 (1KHz)	誘電正接 (1KHz) $\times 10^{-4}$	曲げ弾性 (kg/cm ²) $\times 10^{-4}$	曲げ降伏強度 (kg/cm ²)	鉛筆強度	耐薬品性		耐溶剤性	
							硫酸 97%	アンモニア 20%	アセトン	酢酸エチル
実施例 1	1.536	2.0	2.8	2.5	850	HB	○	○	○	○
2	1.539	1.9	2.5	2.7	1010	H	○	○	○	○
3	1.534	2.1	2.9	2.2	880	HB	○	○	○	○
4	1.530	2.2	3.0	1.9	680	B	○	○	○	○
5	1.537	2.4	3.6	2.8	690	H	○	○	○	○
6	1.533	1.9	3.3	2.3	810	HB	○	○	○	○
7	1.530	2.3	3.8	1.9	850	HB	○	○	○	○
8	1.524	2.1	3.5	2.2	770	HB	○	○	○	○
9	1.523	2.1	3.4	2.2	790	HB	○	○	○	○
10	1.535	2.4	4.1	2.3	880	HB	○	○	○	○
11	1.533	2.3	3.8	2.2	750	HB	○	○	○	○
12	1.534	2.3	3.9	2.5	900	HB	○	○	○	○
13	1.534	2.3	3.0	—	—	2B	○	○	○	○
14	1.534	2.2	3.5	—	—	2B	○	○	○	○

* 3 メチルノボルネン 17mol%

〔発明の効果〕

本発明の新重合体は、以上述べて来たように、従来全く知られていない構造及び組成を採ることによつて透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、機械的性質のいずれもが高いレベルを示し、その利用可能分野も前述したように多岐に亘るのであり、産業界に多大の利益を持たらす。

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山口 和